

500,629

10/500629
Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/057804 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10M 169/04,
171/00 // (C10M 169/04, 105:38, 105:42, 107:34, 133:12,
137:04), C10N 40:30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04741

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Dezember 2002 (24.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 64 056.0 29. Dezember 2001 (29.12.2001) DE

(71) Anmelder: FUCHS EUROPE SCHMIERSTOFFE
GMBH [—/—]; Friesenheimer Strasse 15, 68169
Mannheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FAHL, Jörg [DE/—];
Marktstrasse 4, 21423 Winsen (DE). BRAUN, Jürgen
[DE/—]; Martinskirchweg 23, 67346 Speyer (DE).

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner &
Gauger, Parkstrasse 1, 21244 Buchholz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPERATING MEDIUM FOR CARBON DIOXIDE-COOLING SYSTEMS AND AIR-CONDITIONING SYSTEMS

(54) Bezeichnung: BETRIEBSMITTEL FÜR KOHLENDIOXID-KÄLTE- UND KLIMAAANLAGEN

(57) Abstract: The invention relates to resource operating medium compositions containing additivated lubricants based on polyalkylene glycols and/or neopentyl polyol esters, which are additivated with alkylated triaryl phosphate esters which are suitable for lubricating refrigerators, air-conditioning systems, heat pumps and similar systems which are operated using carbon dioxide as an operating medium.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Betriebsmittelzusammensetzungen enthaltend additivierte Schmiermittel auf Basis von Polyalkylenglykolen und/oder Neopentylpolyolestern, additiviert mit alkylierten Triarylphosphatestern, die sich zur Schmierung von Kältemaschinen, Klimaanlage, Wärmepumpen und verwandten Anlagen, die mit Kohlendioxid als Betriebsmittel betrieben werden, eignen.



WO 03/057804 A1

Betriebsmittel für Kohlendioxid-Kälte- und Klimaanlage

Die Erfindung betrifft Betriebsmittelzusammensetzungen enthaltend additivierte Schmiermittel auf Basis von Polyalkylenglykolen und/oder Neopentylpolyolestern, die sich zur Schmierung von Kältemaschinen, Klimaanlage, Wärmepumpen und verwandten Anlagen, die mit Kohlendioxid als Kältemittel betrieben werden, eignen.

Kohlendioxid ist bereits zu Beginn der modernen Kältetechnik als Kältemaschinen-Betriebsmittel verwendet worden. So baute die Firma Linde bereits im Jahre 1881 die erste Kompressions-Kältemaschine unter Verwendung von Kohlendioxid als Kältemittel. Noch bis zur Mitte dieses Jahrhunderts wurde Kohlendioxid vorwiegend in Schiffskälteanlagen mit unterkritischer Prozessführung eingesetzt. Als Schmiermittel kam Glyzerin zum Einsatz. Später, mit der Einführung der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff - Kältemittel, ist Kohlendioxid kaum noch eingesetzt worden.

Derzeit werden in Kfz-Klimaanlagen hauptsächlich der halogenierte Fluorkohlenwasserstoff R134a und in Tiefkühlanlagen Kältemittelgemische wie z.B. R404A eingesetzt. Die Verwendung des altbekannten Kältemittels Kohlendioxid (R744) wird in den letzten Jahren wieder verstärkt in Betracht gezogen. Als Schmiermittel für Pkw-Klimasysteme wurden bereits Polyalkylenglykole (PAG) vorgeschlagen (siehe z.B. „Polyalkylenether-Schmierstoffe für CO₂-Pkw-Klima-Systeme“, J. Fahl, E. Weidner in Luft- und Kältetechnik 36 (2000) 10, S. 478-481, ISSN 0945-0459) Für die Anwendung in CO₂-Tiefkühlssystemen wurden Polyolester vorgeschlagen (siehe z.B. „Esteröle für CO₂-Kälte- und Klimasysteme“, J. Fahl in Kälte- und Klimatechnik 53 (2000) 11, S. 38-45, ISSN 0343-2246).

Die Vorteile des natürlichen Arbeitsstoffs Kohlendioxid (CO₂) können in einem transkritischen Kreisprozeß genutzt werden, allerdings treten dabei wesentlich höhere Betriebsdrücke auf, als es dem jetzigen Stand der Technik entspricht. In einem solchen Kreislauf liegt das Arbeitsmedium sowohl im unterkritischen, als auch im überkritischen Zustand vor und es ergibt sich eine bisher unbekannte Schmierungsproblematik. Einerseits sollte eine nahezu vollständige Mischbarkeit zwischen Schmieröl und CO₂ auch bei Temperaturen bis unterhalb von - 40°C gegeben sein; andererseits sind unter dem Einfluss von CO₂ bei Drücken bis 150 bar und Temperaturen bis zu 220°C entsprechende Schmier- und Stabilitätseigenschaften zu gewährleisten. Insbesondere in Klimaanlage unterliegt das Schmieröl extremen mechani-

schen und thermischen Belastungen. Tribologische Schwierigkeiten treten bei Versuchsverdichtern verschiedenster Konstruktionen auf.

Als Hauptursache für die Verdichterausfälle wird zunächst die vergleichsweise hohe CO₂-Löslichkeit im Schmieröl und die daraus resultierenden Verdünnungs- und Entgasungseffekte angenommen. Erste praktische Untersuchungen in unterkritisch betriebenen Hubkolbenverdichtern haben gezeigt, dass trotz Einhaltung der minimal erforderlichen Gemischviskosität durch den Einfluss von CO₂ extreme Verschleißerscheinungen auftreten, die auf Mischreibung und Mangelschmierung zurückzuführen sind. In den ersten Prototypverdichtern transkritisch betriebener Personenkraftwagen - Klimasystemen wurden mit marktüblichen Neopentylpolyolestern (POE) oder Polyalkylenglykol (PAG) - Ölen Schmierungsprobleme beobachtet.

Nur Öle bestimmter chemischer Verbindungen zeigen die erforderlichen Eigenschaften, wie z.B. ein entsprechend gutes Kältefließverhalten als auch ein günstiges Löslichkeitsverhalten mit CO₂. Untersuchungen haben ergeben, dass die physikalischen Eigenschaften und die Wechselwirkungen unterschiedlicher Grundöle mit unter- und überkritischem CO₂ in hohem Maße von ihrem chemischen Aufbau abhängen. Mineralöle sind mit CO₂ nahezu nicht mischbar und stellen sich im Hinblick auf die im Vergleich zu Syntheseölen eher mäßigen Hochtemperaturstabilität als kaum geeignet heraus. Insbesondere wegen ihres ungünstigen Phasenverhaltens und der vergleichsweise niedrigen Dichte sind sowohl Hydrocracköle, Alkylaromaten und Polyalphaolefine (PAO) für die Verwendung in Systemen mit saugdruckseitigem Akkumulator als ungeeignet einzustufen.

Wegen der vergleichsweise hohen volumetrischen Kälteleistung des CO₂ und der erhöhten Effizienz können Kälteverdichter für Kohlendioxid kleiner ausgelegt werden. Dies erfordert ein sehr gutes Lasttragevermögen des Schmiermittels im entsprechenden Temperaturbereich.

Erfahrungsgemäß besitzen Polyalkylenglykole hervorragende Reibungseigenschaften. Die gute Absorption an Metalloberflächen kann auf den polaren Charakter zurückgeführt werden. Aufgrund dieser hohen Oberflächenaktivität und der geringen Viskositätsdruckabhängigkeit werden niedrige Reibungskoeffizienten erreicht.

In den tribologischen Kontaktbereichen, die unter dem Einfluss von CO₂ stehen, liegen besondere Verhältnisse vor. Insbesondere im Moment des Anfahrens und Abschaltens treten starke löslichkeitsbedingte Effekte auf, die die Bildung eines ausreichenden Schmierfilms behindern, so sind Auswaschungen des Schmierpaltes infolge gelösten Kältemittels möglich, die unter anderem durch den eintretenden Druckausgleich und Veränderungen der Oberflächenspannung hervorgerufen werden können. Verschleißmessungen an Prototypverdichtern unterschiedlicher konstruktiver Ausführung zeigten aber, dass die beschriebenen Verdünnungs- und Entgasungseffekte nur bedingt kompensiert werden können, indem entsprechend hochviskose Öle verwendet werden. Dabei ist die ausreichende Ölrückführung aus dem Verdampfer nicht immer gewährleistet. Zudem weisen die Untersuchungen mit unterkritisch betriebenen Hubkolbenverdichtern darauf hin, dass trotz ausreichender Gemischviskosität eine ungewöhnlich hohe Beanspruchung im Bereich der Mischreibung vorliegt. Da in praktischen tribotechnischen Systemen meist eine Überlagerung der verschiedenen elementaren Verschleißmechanismen auftritt, kann das Verschleißverhalten nicht theoretisch abgeschätzt, sondern nur experimentell durch entsprechende Verschleißversuche bestimmt werden.

Aus rein tribologischer Sichtweise sollte sich im Kältemaschinenöl nach Möglichkeit nur wenig CO₂ im Öl lösen. Andererseits ist für die Ölrückführung und den Wärmeübergang im Kältekreislauf eine gute Mischbarkeit erforderlich.

Der Erfindung liegt somit das Problem zugrunde, Schmiermittel für Kohlendioxid-Kältemittel geeignet zu additivieren, damit das Gemisch aus Kohlendioxid und Schmiermittel neben den oben genannten auch folgenden Anforderungen genügen:

- sehr gute Schmierungseigenschaften und hohe Lasttragevermögen
- beste Notlaufeigenschaften unter Mischreibungsbedingungen
- ausgezeichnete thermische und chemische Stabilität.

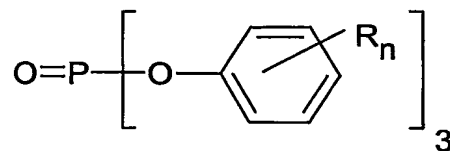
Für die schweren Belastungsbedingungen in CO₂-Kälteverdichtern bieten sich dem Fachmann die Verwendung üblicher bekannter Verschleißschutzadditive und/oder Hochdruckadditive an. Die im Schmierstoffbereich üblicherweise eingesetzten Verschleißschutzadditive basieren auf metallorganischen Verbindungen, wie Zink/Phosphor- oder Zink/Schwefel-Verbindungen wie z.B. Zinkdithiophosphat (ZDTP). Übliche aschearme Wirkstoffe enthalten dagegen keine metallischen Elemente und sind z.B. organische Mono- und Polysulfide, gesättigte und ungesättigte

Fettsäuren, natürliche und synthetische Fettsäureester, sowie primäre und sekundäre Alkohole.

Überraschend haben sich zur Lösung obiger Aufgaben bestimmte Additive und Grundölkombinationen als geeignet erwiesen:

Betriebsmittelzusammensetzungen für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandte Anlagen, wie Klimaanlage, enthaltend

- (A) Kohlendioxid als Kältemittel, wobei das Kältemittel vorzugsweise im wesentlichen ausschließlich aus Kohlendioxid besteht,
- (B) ein Polyalkylenglykol und/oder eine Neopentylpolyolester als Schmiermittel und
- (C) als Additiv einen Phosphatester folgender Struktur



worin

R ggf. gleich oder unterschiedlich für jeden der drei Phenyl-Reste und für jedes n für H oder für einen oder mehrere C1- bis C6- Kohlenwasserstoff-Rest steht und

n ggf. gleich oder unterschiedlich für jeden der drei Phenyl-Reste, für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 steht, mit der Maßgabe, dass zumindest für einen, vorzugsweise für zumindest zwei, der drei Phenyl-Reste, besonders bevorzugt für alle drei Phenyl-Reste,

R ein C2- bis C6-, vorzugsweise C3- oder C4-, Kohlenwasserstoff-Rest ist, insbesondere t-Butyl (t= tert.) und / oder Isopropyl.

Bevorzugte Ausführungsformen obiger Betriebsmittelzusammensetzung sind Gegenstand der Unteransprüche bzw. nachfolgend erläutert.

Additive

Der als Schmiermitteladditiv bekannte Phosphatester Trikresylphosphat ist nicht Gegenstand der Erfindung (siehe Tabelle 2 und 3, dort Vergleichsbeispiel). Trikre-

syolphosphat ist ein Gemisch von am Phenyl-Ring ortho-, para- oder meta- mono-methyl-substituierter Phosphate.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Phosphatester wird vorzugsweise zu 0,1 bis 3 Gew.%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,5 Gew.% bezogen auf das Schmiermittel eingesetzt.

Hergestellt werden t-butylierte Triphenylphosphate in der Regel durch Alkylierung von Phenolen und Umsetzung mit Phosphorsäuretrichlorid. Nach einer bevorzugten Variante weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphatester zumindest einen in ortho- Stellung alkylierten Phenyl-Rest auf.

Im Vergleich zu schwefelversetzten oder chlorinierten Additiven sind die beanspruchten Triarylphosphate weniger reaktiv und bieten den Vorteil, dass sie bei den meisten Metallen weder Korrosion noch Verfärbung verursachen. Weiterhin zeichnen sich diese gut in den beanspruchten Basisölen löslichen Wirkstoffe durch ihre außerordentlich hohe thermische und oxidative Stabilität aus.

Im Gegensatz zu Schwefel- und Zinkhaltigen Verschleißschutz-Additiven sind die beanspruchten Phosphate unter Einfluß von CO₂ deutlich stabiler und ermöglichen hohe Einsatztemperaturen. Insbesondere t-butylierten Triphenylphosphate zeichnen sich durch eine hohe hydrolytische Stabilität aus.

Polyalkylenglykole

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkylenglykole (PAG) weisen Alkylendioxyeinheiten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (-R-O-) als Monomereinheiten auf.

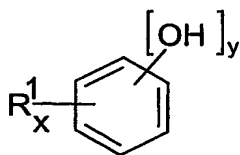
Die Polyalkylenglykole weisen Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Aryloxy-, Alkoxy-, Alkylaryloxy- und/oder Hydroxy-Endgruppen auf. Unter Alkylaryloxy-Gruppen werden auch Arylalkyl(en)oxy-Gruppen und unter Alkylaryl- auch Arylalkyl(en)-Gruppen (z.B. Aryl-CH₂CH₂-) verstanden. Die Endgruppen vom Alkyl-Typ, einschließlich des Alkoxy-Typs, oder Aryl-Typs, einschließlich des Alkylaryl-Typ, Aryloxy-Typ und Alkylaryloxy-Typs, haben bezogen auf die Aryl-Typen vorzugsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatome und bezogen auf die Alkyl-Typen bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole sind somit entweder Homopolymere, nämlich Polypropylenglykol (bzw. Polypropylenoxid), oder Copolymere, Terpolymere usw. Für letzt genannte Fälle können die Monomereinheiten eine statistische Verteilung oder eine Blockstruktur aufweisen. Sind die Polyalkylenglykole keine Homopolymere sind vorzugsweise zumindest 20%, bevorzugt zumindest 40%, aller Monomereinheiten aus Polypropylenoxid (PO) herstellbar, und weiterhin bevorzugt sind zumindest 20% aller Monomereinheiten dieser Polyalkylenglykole unter Verwendung von Ethylenoxid (EO), herstellbar (PO/EO-Copolymere).

Nach einer weiteren Ausführungsform sind vorzugsweise zumindest 20%, bevorzugt zumindest 40%, aller Monomereinheiten aus Butylenoxid (BO) herstellbar, und weiterhin sind bevorzugt zumindest 20% aller Monomereinheiten dieser Polyalkylenglykole unter Verwendung von Ethylenoxid herstellbar (BO/EO-Copolymere).

Die Startverbindung wird bei Verwendung von (Poly)Alkoholen in das Polymer eingebaut und im Sinne der Erfindung auch als Endgruppe der Polymerkette bezeichnet. Geeignete Startgruppen sind Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, wie z.B. n-Butanol, Propylenglykol, Ethylenglykol, Neopentylglykole wie Pentaerythrit, Ethylendiamin, Phenol, Kresol oder andere (C1- bis C16-(Mono-, Di- oder Tri-) Alkyl)aromaten, (Hydroxyalkyl)aromaten, Hydroquinon, Aminoethanolamine, Triethylentetramine, Polyamine, Sorbitol oder andere Zucker. Es können aber auch andere C-H-acide Verbindungen wie Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride als Startverbindungen eingesetzt werden

Vorzugsweise weisen die Polyalkylenglykole Aryl - Gruppen oder entsprechende heteroaromatische Gruppen auf, etwa eingebaut in die Polymerkette, als Seitengruppen oder Endgruppen, die Gruppen können ggf. mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylen- Gruppen substituiert sein, wobei die Alkyl- oder Alkylengruppen in der Summe vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Polyalkylenglykole sind etwa herstellbar unter Verwendung entsprechender Startalkohol-Verbindungen, etwa des folgenden Typs:



in denen x und y für eine ganze Zahl von 0 bis 6 stehen, $x + y$ kleiner 7 ist, $x + y$ größer 1 und entweder y größer 0 ist (vorzugsweise 1 bis 3) oder R^1 eine oder mehrerer Hydroxy - Gruppen trägt. Es ist auch möglich, dass y größer 0 ist und R^1 gleichzeitig eine oder mehrerer Hydroxy- Gruppen trägt. Vorzugsweise ist y eine ganze Zahl von 1 bis 3. R^1 steht für eine lineare oder verzweigte C1- bis C18- Kohlenwasserstoffgruppe, die ggf. ein oder mehrere Hydroxygruppen trägt. Die Startalkohol-Verbindung kann auch in gleicher Weise statt aus Benzol aus einem kondensierten Aromaten, wie Naphtalin, aufgebaut sein.

Als Startgruppen können auch zyklische Etheralkohole wie Hydroxyfurfuryl oder Hydroxy-Tetrahydrofuran, Stickstoff- oder Schwefel-Heterocyclen Verwendung finden. Solche Polyalkylenglykole sind in der WO 01/57164 offenbart, die hiermit auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht wird.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole haben vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 400 bis 2000 g/mol. Die kinematische Viskosität der Polyalkylenglykole liegt vorzugsweise bei 10 bis 400 mm²/s (cSt) bei 40°C gemessen nach DIN 51562.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkylenglykole können durch Umsetzung von Alkoholen, einschließlich Polyalkoholen, als Starterverbindungen mit Oxiranen wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid hergestellt werden. Diese weisen nach der Umsetzung nur noch eine freie Hydroxygruppe als Endgruppe auf. Polyalkylenglykole mit nur einer Hydroxygruppe sind gegenüber denen mit zwei freien Hydroxygruppen bevorzugt. Besonders bevorzugt hinsichtlich der Stabilität, Hygroskopizität und Kompatibilität sind Polyalkylenglykole, die z.B. nach einem weiteren Veretherungsschritt, keine freien Hydroxygruppen mehr aufweisen. Die Alkylierung endständiger Hydroxylgruppen führt zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität und einer Verbesserung der CO₂-Mischbarkeit.

Durch Auswahl geeigneter Endgruppen kann weiterhin die Mischbarkeit so eingestellt werden, dass es im Phasendiagramm T gegen Anteil Schmiermittel im CO₂ Bereiche vollständiger Mischbarkeit und solche mit keiner oder nur geringer Mischbarkeit gibt.

Neopentylpolyolester und Schmiermittelgemische

Weiterhin können in den erfindungsgemäßen Betriebsmittel Neopentylpolyolester ggf. auch zusammen mit den oben beschriebenen Polyalkylenglykolen, eingesetzt werden.

Geeignete Neopentylpolyolester sind Ester des von Neopentylpolyolen, wie Neopentylglykol, Pentaerythrit und Trimethylolpropan, mit linearen oder verzweigten C₄- bis C₁₂- Monocarbonsäuren, ggf. unter Zusatz entsprechender Dicarbonsäuren. Pentaerythrit ist meist als technisches Pentaerythrit erhältlich, welches eine Mischung aus Mono-, Di- und Tripentaerythrit ist. Als Alkoholkomponenten sind aber auch deren Kondensationsprodukte wie Dipentaerythrit und / oder Tripentaerythrit geeignet.

Besonders geeignet ist Pentaerythrit oder Mischungen mit Dipentaerythrit und / oder Tripentaerythrit, vorzugsweise Mischungen, die überwiegend Dipentaerythrit enthalten.

Komplexester können durch anteilige Veresterung von mehrwertigen Alkoholen mit einwertigen und mehrwertigen Säuren, wie C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, hergestellt werden. Auf diese Weise entstehen Dimere und Oligomere. Bei Einsatz von Neopentylglykol und/oder und Trimethylolpropan als Alkoholgruppe sind Komplexester bevorzugt.

In dem im experimentellen Teil beschriebenen Prüfstandtests haben sich die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorsäureester auch bei Einsatz dieser Neopentylpolyolester allein, d.h. ohne Einsatz von Polyalkylenglykolen, überraschend als ausgezeichnete Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung der Neopentylpolyolester bei Verwendung zusammen mit Kohlendioxid als Kältemaschinen – Betriebsmittel erwiesen. Neopentylpolyolester sind wegen ihrer weniger guten Schmiereigenschaften - verglichen mit Polyalkylenglykolen - bisher als weniger geeignet zur Verwendung zusammen mit Kohlendioxid als Betriebsmittel in Kältemaschinen angesehen worden.

Als Neopentylpolyolester werden Verbindungen bezeichnet, welche aus Neopentylpolyolen und Carbonsäuren erhältlich sind. Als Neopentylpolyole werden Polyole

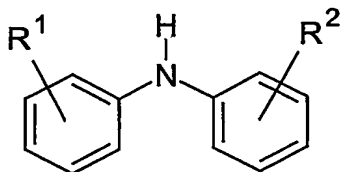
bezeichnet die keine zur Hydroxygruppe β -ständige Wasserstoffatome aufweisen. Dies sind Polyole mit vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxygruppen, einem, zwei oder drei quartären Kohlenstoffatomen und 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 15, Kohlenstoffatomen, wobei die Hydroxy - Gruppen des Polyols als Alkoholkomponente nur mit solchen Kohlenstoffatomen verbunden sind, die ihrerseits lediglich quartäre Kohlenstoffatome in Nachbarstellung aufweisen.

Beispiele hierfür sind Neopentylpolyol (NPG), Trimethylolpropan (TMP), Pentaerythrit (PE). Die Neopentylpolyole als Alkoholkomponente können weiterhin 1 bis 4 Etherbrücken enthalten. Besonders bevorzugt ist die Alkoholkomponente: Pentaerythrit und / oder Dipentaerythrit (DPE) und / oder Tripentaerythrit (TPE).

Bevorzugte Säurekomponenten sind n-Pentansäure, n- Heptansäure, Octansäure, Decansäure, 2-Ethylhexansäure, 3, 5, 5 -Trimethylhexansäure und 2-Hexyldecansäure sowie andere Guerbetsäuren, bzw. deren Mischungen. Zur Herstellung von Komplexestern sind Adipin- und Dodekandisäure besonders geeignet. Es hat sich als günstig erwiesen die Neopentylpolyolester durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Gemischen der entsprechenden Säuren herzustellen. Die vollständigen Veresterung aller Hydroxygruppen der Neopentylpolyole und Säuregruppen der ggf. eingesetzten Dicarbonsäuren ist bevorzugt.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkylenglykole zusammen mit Neopentylpolyolestern als Schmiermittel eingesetzt werden, Bezüglich der Definition der bevorzugten Alkoholgruppen dieser Neopentylpolyolester wird auf die obigen Absätze Bezug genommen.

Weitere Additive



Als weiteres Additiv besonders geeignet sind als Antioxidantien Di-Phenylamin und Di-(C1- bis C16-Alkyl)phenylamine, z.B. octyliertes/butyliertes Di-Phenylamin.

Statt substituierter Phenyle könne auch unsubstituierte oder C1- bis C16-Alkyl- substituierte Naphtylreste eingesetzt werden.

Zusammensetzung Betriebsmittel

5

10

Die Betriebsmittelzusammensetzung enthält im allgemeinen zwischen 1 und 25 Gew.% Schmiermittel – diese Größe kann jedoch abhängig vom Typ der Kältemaschine auch außerhalb des angegebenen Bereichs liegen -, wobei vorzugsweise mindestens 40 Gew.%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.% der Zusätze zum Betriebsmittel Polyalkylenglykole und/oder Neopentylpolyole sind, bezogen auf alle Inhaltsstoffe des Betriebsmittels, sind.

15

Der Anteil der besonders bevorzugten Polyalkylenglykole mit zumindest einer aromatischen Gruppe beträgt vorzugsweise mindestens 20 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.%, insbesondere mindestens 80 Gew.%, bezogen auf den Schmiermittel-Anteil (d.h. die Schmiermittel ohne Kältemittel und Additive) in der Betriebsmittelzusammensetzung.

20

Der Anteil der Neopentylpolyolester als Schmiermittel beträgt bei Einsatz von Schmiermittelgemischen unterschiedlicher Verbindungsklassen vorzugsweise 20 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.%, jeweils bezogen auf den Schmiermittel - Anteil in der Betriebsmittelzusammensetzung.

25

Mischbarkeit:

Im Hinblick auf den Gesamtwirkungsgrad ist ein günstiges Löslichkeitsverhalten zwischen Öl und CO₂ wünschenswert. CO₂ verhält sich hinsichtlich der Löslichkeitseigenschaften sehr unterschiedlich.

30

Die in den erfindungsgemäß Zusammensetzungen eingesetzten Polyalkylenglykole sind vorzugsweise für höhere Massenanteile Schmiermittel im CO₂ über den gesamten Temperaturbereich von der kritischen Temperatur T_k bis unter -40 °C teilweise auch unter -55°C mischbar (löslich). Bei geringeren Anteilen Schmiermittel sind diese Polyalkylenglykole nicht mehr oder nur teilweise mit flüssigem Kohlendioxid mischbar (löslich).

35

Untersuchungen von mit CO₂ betriebenen Klimakreisläufen zeigen, dass aufgrund der guten Mischbarkeit von Polyolester-Schmierstoffen, wie insbesondere Pentaerythritestern, eine entsprechend hohe Löslichkeit erzielt wird.

5 Damit verbunden kann es zu einem dramatischen Viskositätsabfall im Bereich der zu schmierenden Triebwerksteile des Kältemittelverdichters kommen. Unter den hier herrschenden Bedingungen zeigen nicht mischbare oder weniger gut mischbare Schmierstoffe, wie z. B. Mineralöle, Polyolefine, Alkylbenzole oder auch Polyalkylenglykole, dagegen nicht den erwähnten Viskositätsabfall. Durch die unzureichende
10 Mischbarkeit treten jedoch Probleme hinsichtlich des Ölrücktransportes, besonders in den Komponenten Expansionsventil und Verdampfer sowie der Saugleitung, speziell bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten auf. Zum einen ist die Anforderung im Verdichter, d. h. im Schmierspalt entsprechend hohe Gemischviskosität zu erreichen, zum anderen muss eine Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen im Bereich der
15 Komponenten Verdampfer und Saugleitung gewährleistet sein, um die Ölrückführung zu garantieren und gute Wärmeübergänge und eine gute Regelbarkeit des Systems zu gewährleisten.

20 Eine sogenannte Teilmischbarkeit, d.h. eine in einem bestimmten Temperaturbereich für gewisse Mischungsverhältnisse vorhandene Mischungslücke, ist hier von großem Interesse. Bedingt durch das vorteilhafte Temperatur- / Löslichkeitsverhalten können für diesen Fall auch Kältemaschinen verwendet werden, die ohne Ölsumpf bzw. Ölrückführung arbeiten.

25 Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Schmiermittel in dem Bereich zwischen größer 0 und 20 Gew.%, vorzugsweise größer 0 und 5 Gew.%, Konzentration des Schmiermittels im Kältemittel bei Temperaturen von 15°C und tiefer (bis -40 °C, vorzugsweise bis -55°C) sowie im Bereich von 30 und 60 Gew.% Konzentration im relevanten Temperaturbereich von -40°C (bzw. -55°C) bis +30°C vollständige
30 Mischbarkeit mit dem Betriebsmittel auf. Außerhalb dieser Bereiche, d.h. z.B. zwischen größer 5 und kleiner 30 Gew.% größer 20 und kleiner 30 Gew.% Schmiermittel im Kältemittel, liegt vorzugsweise eine Mischungslücke vor.

35 Oben genanntes Kriterium wird z.B. von C1- bis C4- Alkyl-Endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen hergestellt unter Verwendung von Startalkoholen, welche Aryl-Gruppen aufweisen. Beispiel hierfür sind Kresole, p-

Hexylphenol oder (Hydroxymethyl)benzol. Derartige Polyalkylenglykole sind in den Unteransprüchen näher definiert.

Experimentelles

Die zur Prüfung des Verschleißverhaltens und des Lasttragevermögens von Kältemaschinenölen bewährten Methoden z.B. Shell® "Vier-Kugel-Apparat" (VKA), der "Almen Wieland Prüfmaschine" und "Falex-Pin and Vee Block-Prüfung" eignen sich nur bedingt, da der Einfluss von verdichtetem CO₂ hier nicht simuliert werden kann.

Verschleißprüfungen, die mit 1 bar CO₂ durchgeführt wurden ergeben keine direkte Hinweise auf einen starken negativen Effekt des CO₂ auf das Verschleißverhalten. Untersuchungen mit der "block-on ring" Prüfmaschine bei 10 bar CO₂ zeigen dagegen einen deutlichen Einfluss der Grundöle und insbesondere von Additiven auf das Verschleißverhalten (D.Drees; J.Fahl; J.Hinrichs; "Effects of CO₂ on Lubricating Properties of Polyolesters and Polyalkylene Glycols"; Proc. 13th Int. Colloq. Synth. Lubricants and Operational Fluids; Esslingen 2002, Publikation in Vorbereitung).

Im Gegensatz zu Prüfläufen mit konventionellen Kältemaschinenölen zeigten die Lager nach Versuchen mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein hervorragendes Verschleißbild.

Zur Beurteilung der Langzeit-Schmierungseigenschaften unter Einfluss von verdichtetem CO₂ wurden Lebensdauerprüfungen in eigens konstruierten Wälzlagerprüfständen unter praxisnahen Bedingungen untersucht. Abschließend wurden mehrere Entwicklungsprodukte in Prototypverdichtern und Versuchsanlagen erprobt. In einem Dauerlaufprüfstand wurde die tatsächlich erreichte Lebensdauer unter spezifischen Betriebsbedingungen unter CO₂-Athmosphäre von Axialzylinderrollenlagern bei Drehzahlen bis zu 8000 min⁻¹ unter einem CO₂-Druck von 50 bar, bei einer maximalen Temperatur von 90 °C möglich. Die axiale Belastung betrug 8 kN.

Die allgemein zur Lagerdimensionierung üblichen Berechnungsgrundlagen berücksichtigen weder den Einfluss unterschiedlicher Grundflüssigkeiten, noch die Auswirkung von Zusätzen, sondern stützen sich vorwiegend auf die Gemischviskosität. Wichtige Einflussfaktoren wie z.B. das Vorhandensein von Gasen, wie in diesem

speziellen Fall CO₂ gehen in diese Berechnungen nicht ein, obwohl diese eine sehr bedeutende Rolle spielen. Um diesbezügliche Erkenntnisse zu erhalten sind Lebensdauerprüfungen unter praxisnahen Bedingungen notwendig.

Die Prüfparameter werden so gewählt, dass eine für die Untersuchung optimale Prüfzeit erreicht wird. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die axiale Belastung der zu untersuchenden Axialzylinderrollenlager (Geometrie AXK 18 x 35 x 4,5) erfolgt über Tellerfederpakete und lässt sich mit Hilfe von Distanzscheiben unterschiedlicher Stärke einstellen. Geprüft wird solange bis mindestens ein Lager aufgrund eines Schadens ausfällt. Die Prüfparameter sind wie folgt:

Tabelle 1: Prüfparameter

Parameter	Abkürzung [Einheit]	Wert
Axiale Belastung	Pa [N]	8000
Hertz'sche Pressung (Rolle):	P _{max} [N/mm ²]	1622
Drehzahl	n [min ⁻¹]	800
CO ₂ -Druck	P [Bar]	50
Öltemperatur	T Öl [°C]	90

Untersucht wurden die aus Tabelle 3 ersichtlichen Öle. ND 8 ist ein Handelsprodukt des japanischen Verdichterherstellers NIPPONDENSO (hergestellt von der Firma Idemitsu Kosan) mit unter anderem ca. 1-2 Gew.% Trikresylphosphat und 0,5 Gew.% BHT (2,6-di-*tert*-Butyl-4-methylphenol) addiviert. SP10 und SP 20 sind Handelsprodukte des japanischen Verdichterherstellers SANDEN (ebenfalls hergestellt von der Firma Idemitsu Kosan) mit ähnlicher Additivierung.

Die bevorzugt eingesetzten Polyalkylenglykol -Schmieröle zeigen (P4) sogar ohne Zusatz an Phosphorsäureestern ein Schmierverhalten, dass dem addivierter endständig methylierter Polyalkylenglykol entspricht (vergleiche PAG - Öl ND 8). Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen deutlich, dass die beanspruchte Additivierung in Kombination mit den beanspruchten Grundflüssigkeiten unter Einfluss von verdichtetem CO₂ die Lebensdauer entscheidend verlängert. Besonders deutlich wird dieser Effekt auch in Verbindung mit hoch löslichen Neopentylpolyolestern.

Für die CO₂-Anwendungen in Pkw werden wegen der kompakten Bauweise und der gleichmäßigen Förderströme Axialkolbenmaschinen favorisiert. Im Zuge erster Dauerlauftests mit Prototypverdichtern erweist sich vor allem die Schmierung der extrem beanspruchten Wälzlager als problematisch. Die Prüfläufe mit den handelsüblichen Polyolestern und Polyalkylenglykol -Ölen führten zu einer weitaus kürzeren Lebensdauer. Aufgrund der günstigen Löslichkeitscharakteristik und des hervorragenden Lasttragevermögens unter dem Einfluss von nahekritischem CO₂ eignen sich die beanspruchten Formulierungen als Hochleistungsschmierstoffe für CO₂-Kfz-Klima- und Wärmepumpensysteme.

Bei den kommerziell gut verfügbaren Phosphatester-Additiven wird zwischen solchen mit Kresol (Additiv C in Tabelle 3) oder solchen mit Xylenol Gruppen (selten eingesetzt) unterscheiden. Gegenstand der Erfindung sind t-butylierte (Additiv A in Tabelle 3) und /oder isopropylierte (Additiv B in Tabelle 3) Triphenylphosphate. Diese erwiesen sich überraschend als wesentlich besser geeignet als herkömmliches Trikresylphosphat oder Triphenylphosphat.

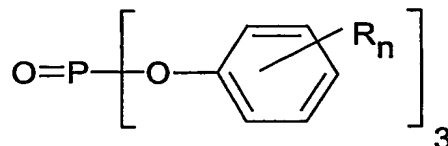
Patentansprüche

1. Betriebsmittelzusammensetzung enthaltend

(A) Kohlendioxid als Kältemittel,

(B) Polyalkylenglykole und/oder Neopentylpolyolester als Schmiermittel und

(C) einen Phosphatester folgender Struktur



worin

R ggf. gleich oder unterschiedlich für jeden der drei Phenyl-Reste und
ggf. gleich oder unterschiedlich für jedes n,
für H oder einen oder mehrere C1- bis C6- Kohlenwasserstoff-Reste
steht, und

n ggf. gleich oder unterschiedlich für jeden der drei Phenyl-Reste für
eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

mit der Maßgabe, dass zumindest für einen der drei Phenyl-Reste,

R ein C2- bis C6-Kohlenwasserstoff, vorzugsweise t-Butyl und / oder
Isopropyl, ist.

2. Betriebsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend zu 0,1 bis 3
Gew.%, bezogen auf das Schmiermittel, den Phosphatester.

3. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkylenglykole keine freien
Hydroxy - Gruppen aufweisen.

4. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebsmittelzusammensetzung Poly-
alkylenglykole, die bezogen auf die Polymerkette und die eingesetzten Alkylenoxid-
Monomereinheiten bestehen aus

- im wesentlichen ausschließlich aus Monomereinheiten des Typs
-(-CH(CH₃)-CH₂-O)- oder -(-CH₂-CH(CH₃)-O)-,

- 20 bis 80 % Monomereinheiten des Typs -(-CH(CH₃)-CH₂-O)- oder
-(-CH₂-CH(CH₃)-O)- und zum verbleibenden Rest aus Monomereinheiten
des Typs -(-CH₂-CH₂-O)- oder

- 20 bis 80 % Monomeereinheiten des Typs $\text{-(CH(CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O)-}$ oder $\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3)\text{-O)-}$ und zum verbleibenden Rest aus Monomeereinheiten des Typs $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)-}$.

5. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthält, die ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 400 bis 2000 g/mol aufweisen.

6. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkylenglykole Aryl- Gruppen oder heteroaromatische Gruppen enthalten, die ggf. mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylen- Gruppen substituiert sein können, wobei die Alkyl- oder Alkylengruppen in der Summe vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffatome aufweisen.

7. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkylenglykole folgende Endgruppen aufweisen

- Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Aryloxy-, Alkoxy-, und/oder Alkylaryloxy-Endgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen.

8. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebsmittelzusammensetzung Ester oder ein Estergemisch enthält, wobei die Ester herstellbar sind durch Umsetzung von Neopentylpolyolen , besonders bevorzugt Pentaerythrit, Dipentaerythrit und/oder Tripentaerythrit, mit linearen und/oder verzweigten C4- bis C12- Carbonsäuren, ggf. unter Zusatz von C4- bis C12- Dicarbonsäuren.

9. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Betriebsmittel Neopentylpolyester und Polyalkylenglykole enthält.

10. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebsmittelzusammensetzung mindestens 10 Gew.% Polyalkylenglykole und / Neopentylpolyester gemäß einem der

vorhergehenden Ansprüche, bezogen auf alle Inhaltsstoffe des Betriebsmittels, enthält.

5 11. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Betriebsmittel neben den Phosphates-tern und dem Kältemittel überwiegend, bezogen auf den Gewichtsanteil, vorzugsweise ausschließlich, aus Polyalkylenglykolen und / Neopentylpolyestern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche besteht.

10 12. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Betriebsmittel weiterhin ein Di-Phenylamin, ein Di-(C1- bis C16-Alkyl)phenylamine als Antioxidants, bzw. solche Verbindungen, in denen einer oder beide Phenyl-Gruppen gegen Naphtyl-Gruppen ausgetauscht sind, enthält.

15 13. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphatester zumindest für einen der Phenyl-Reste, ein R aufweist, das *tert*-Butyl und / oder Isopropyl, ist.

20 14. Verwendung der Betriebsmittelzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Kältemaschinen, vorzugsweise in Kraftfahrzeugen.

25 15. Verwendung der Betriebsmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 in Tiefkühlanlagen (Verdampfungstemperaturen von kleiner -30°C), wobei Schmiermittel welche zu größer 90 Gew.% Neopentylpolyolester enthalten, eingesetzt werden.

30 16. Verwendung der Betriebsmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 in Personenkraftfahrzeug-Klimaanlagen, wobei Schmiermittel, welche zu größer 90 Gew.% Polyalkylenglycole enthalten, eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 04741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M169/04 C10M171/00 //(C10M169/04, 105:38, 105:42, 107:34,
133:12, 137:04), C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 008 643 A (IDEMITSU KOSAN CO) 14 June 2000 (2000-06-14) page 3, line 33 -page 4, line 18 page 8, line 27 - line 45 page 10, line 2 -page 11, line 42 examples	1, 2, 8-16
X	EP 1 063 279 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27 December 2000 (2000-12-27) page 4, line 50 -page 12, line 40 page 16, line 41 - line 52 examples	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2003

Date of mailing of the international search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dötterl, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 4741

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 243 639 A (IDEMITSU KOSAN CO) 25 September 2002 (2002-09-25) page 3, line 30 -page 6, line 24 page 10, line 36 -page 12, line 52 X & WO 01 48127 A (IDEMITSU KOSAN CO) 5 July 2001 (2001-07-05) -----	1-16
X	WO 93 06196 A (DU PONT) 1 April 1993 (1993-04-01) page 7, line 18 -page 8, line 11 examples -----	1-16
A	US 5 728 655 A (KONISHI SHOZABURO ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) column 5, line 16 - line 47 column 8, line 1 - line 8 examples -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 4741

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1008643	A	14-06-2000	JP 2000169868 A	20-06-2000
			JP 2000169869 A	20-06-2000
			EP 1008643 A2	14-06-2000
			KR 2000048086 A	25-07-2000
			US 6263683 B1	24-07-2001
			US 2001027655 A1	11-10-2001
EP 1063279	A	27-12-2000	JP 2001003072 A	09-01-2001
			JP 2001011480 A	16-01-2001
			EP 1063279 A1	27-12-2000
			US 6306803 B1	23-10-2001
EP 1243639	A	25-09-2002	EP 1243639 A1	25-09-2002
			WO 0148127 A1	05-07-2001
			US 2003032563 A1	13-02-2003
WO 9306196	A	01-04-1993	WO 9306196 A1	01-04-1993
US 5728655	A	17-03-1998	JP 8209182 A	13-08-1996
			CN 1136586 A , B	27-11-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C10M169/04 C10M171/00 //(C10M169/04,105:38,105:42,107:34,
 133:12,137:04),C10N40:30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 008 643 A (IDEMITSU KOSAN CO) 14. Juni 2000 (2000-06-14) Seite 3, Zeile 33 -Seite 4, Zeile 18 Seite 8, Zeile 27 - Zeile 45 Seite 10, Zeile 2 -Seite 11, Zeile 42 Beispiele	1,2,8-16
X	EP 1 063 279 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) Seite 4, Zeile 50 -Seite 12, Zeile 40 Seite 16, Zeile 41 - Zeile 52 Beispiele	1-16
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dötterl, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 243 639 A (IDEMITSU KOSAN CO) 25. September 2002 (2002-09-25) Seite 3, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 24 Seite 10, Zeile 36 -Seite 12, Zeile 52	1-16
X	& WO 01 48127 A (IDEMITSU KOSAN CO) 5. Juli 2001 (2001-07-05) ---	
X	WO 93 06196 A (DU PONT) 1. April 1993 (1993-04-01) Seite 7, Zeile 18 -Seite 8, Zeile 11 Beispiele ---	1-16
A	US 5 728 655 A (KONISHI SHOZABURO ET AL) 17. März 1998 (1998-03-17) Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 47 Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 8 Beispiele -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentli-

chungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/04741

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Nummer der Veröffentlichung	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1008643	A	14-06-2000	JP 2000169868 A	20-06-2000
			JP 2000169869 A	20-06-2000
			EP 1008643 A2	14-06-2000
			KR 2000048086 A	25-07-2000
			US 6263683 B1	24-07-2001
			US 2001027655 A1	11-10-2001
EP 1063279	A	27-12-2000	JP 2001003072 A	09-01-2001
			JP 2001011480 A	16-01-2001
			EP 1063279 A1	27-12-2000
			US 6306803 B1	23-10-2001
EP 1243639	A	25-09-2002	EP 1243639 A1	25-09-2002
			WO 0148127 A1	05-07-2001
			US 2003032563 A1	13-02-2003
WO 9306196	A	01-04-1993	WO 9306196 A1	01-04-1993
US 5728655	A	17-03-1998	JP 8209182 A	13-08-1996
			CN 1136586 A , B	27-11-1996